(54) NON-SENSITIZING POLYOXYETHYLENE ALKYL ETHER ACETATE AND ITS PRODUCTION
(11) 58-185622 (A) (43) 29.10.1983 (19) JP
(21) Appl. No. 57-68166 (22) 23.4.1982
(71) SHISEIDO K.K. (72) RETSU NAKAMURA(3)
(51) Int. Cl³. C08G65/32

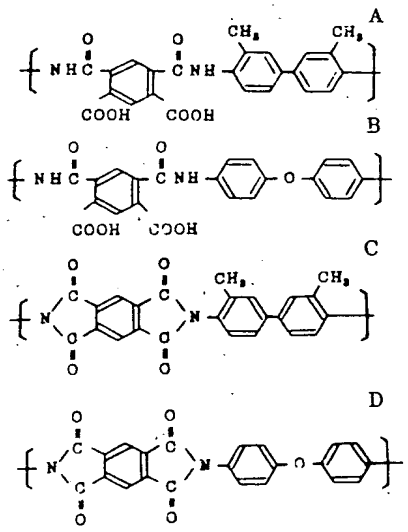
PURPOSE: To obtain a non-sensitizing polyoxyethylene alkyl ether acetate useful in the production of excellent surfactants, liquid detergents, etc., by removing a substance having a specified R_f value obtained by thin-layer chromatography carried out under specified conditions.

CONSTITUTION: A non-sensitizing polyoxyethylene alkyl ether acetate freed from any substances which show a characteristic R_f value of above 0.70 (developer: chloroform:methanol=80:20 V/V) insilica gel thin-layer chromatography, is produced by washing a polyoxyethylene alkyl ether acetate with an organic solvent (preferable example; acetone, methyl ethyl ketone).

(54) COPOLYAMIC ACID AND COPOLYIMIDE THEREFROM
(11) 58-185624 (A) (43) 29.10.1983 (19) JP
(21) Appl. No. 57-69145 (22) 24.4.1982
(71) MITSUBISHI KASEI KOGYO K.K. (72) TAKAYUKI OOTA(2)
(51) Int. Cl³. C08G73/10,C08G69/32

PURPOSE: A copolymic acid having extremely high heat resistance, elasticity and strength and a novel structure; and a polyimide film therefrom having a high modulus of elasticity and a high strength.

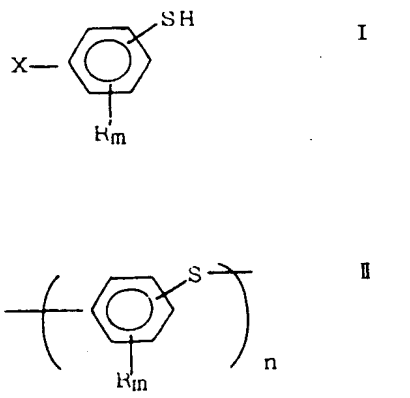
CONSTITUTION: A copolyamic acid comprising repeating units represented by formulas a and B, wherein the molar ratio of A/B is 20:80~80:20, and the logarithmic viscosity is 0.5d*l*/g~10d*l*/g when measured at a temperature of 30℃ at a concentration of 0.5g/d*l* in an N,N-dimethylformamide solution. A copolyimide comprising repeating units represented by formulas C and D, wherein the molar ratio of C/D is 20:80~80:20. This copolyimide has a logarithmic viscosity of 0.5d*l*/g~10d*l*/g when measured in a 97% concentrated sulfuric acid at a temperature of 30℃ and a concentration of 0.5g/d*l*.



(54) PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE
(11) 58-185625 (A) (43) 29.10.1983 (19) JP
(21) Appl. No. 57-67143 (22) 23.4.1982
(71) ASAHI GLASS K.K. (72) HIROSHI KAWAHARA(1)
(51) Int. Cl³. C08G75/02

PURPOSE: To produce, in good yields, the titled polymer capable of direct molding such as usual extrusion, by reacting either a combination of a halothiophenol compound and a hydrogen halide-trapping agent or a salt of said halothiophenol in the presence of a catalyst.

CONSTITUTION: A polyarylene sulfide of formula II is obtained by reacting either a combination of a halothiophenol compound of formula I (wherein X is chlorine, bromine or iodine, R is H, chlorine, bromine, iodine, nitro, amino, 1~4C alkyl, 1~2C alkoxy, cyano, carboxylate ester, dialkylamino, aldehyde or carboxyl, and m is 0~4, and R's may be the same or different when m is 2~4) and a hydrogen halide-trapping agent (e.g., sec. amine), or a salt of said halothiophenol in the presence of a catalyst (e.g., a bivalent or zero-valent palladium complex compound) and a reaction solvent (e.g., an alcoholic solvent).



⑲ 日本国特許庁（JP）　　⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報（A）　　昭58—185622

⑤1Int. Cl.³	識別記号	庁内整理番号	⑬公開　昭和58年(1983)10月29日
C 08 G 65/32		8319—4 J	

発明の数　2
審査請求　未請求

（全 4 頁）

⑤4非感作性ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩及びその製造法

⑳特　　願　昭57—68166
㉒出　　願　昭57(1982) 4 月23日
⑫発 明 者　中村烈
横浜市戸塚区小菅ケ谷町2632番地
⑫発 明 者　伊藤建三
相模原市並木 2 丁目 2 番26号
⑫発 明 者　植原計一
横浜市旭区柏町33番地の 2
⑫発 明 者　勝村芳雄
横浜市戸塚区上郷町1803番地93
⑦1出 願 人　株式会社資生堂
東京都中央区銀座 7 丁目 5 番 5 号

明　細　書

1. 発明の名称

非感作性ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 0.25㎜のシリカゲル薄層クロマトグラフィーにおいて、特性 Rf 値が 0.70 以上（展開溶媒：クロロホルム：メタノール＝80：20 V/V）の物質が除去された非感作性ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩。

(2) ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩を有機溶媒で洗浄したことを特徴とする、0.25㎜のシリカゲル薄層クロマトグラフィーにおいて、特性 Rf 値が 0.70 以上（展開溶媒：クロロホルム：メタノール＝80：20 V/V）の物質が除去された非感作性ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、非感作性ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩及びその製造法に関する。

従来、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩は、生分解性がよく、皮膚刺激性も少なく、かつ良好な耐硬水性や洗浄性を有しており、優れた界面活性剤として、液体洗浄剤、化粧料、シャンプー組成物等に広く使用されている。市場においても「Akypo」とか「Sandper」なる商品名で市販されているのは周知のとおりである。

いうまでもなく、化粧品等に用いられる基剤は安全性、たとえば皮膚安全性に問題のないものが要求されるが、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩も従来から安全な界面活性剤として化粧料に広く用いられてきているものである。

本発者らは、こうした安全性に対してきびしい見方のされる昨今の事情にかんがみ安全性の再評価の意味からポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩につき安全性のテストを行なったところ、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩に感

作性があることを見い出し、さらに、種々の方法、たとえばポリオキシエチレンアルキルエーテルのカルボキシメチル化の方法によってポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩を合成してその安全性につき鋭意研究を重ねた結果、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩中の特定の物質群に強い感作性が認められ、その原因物質を除去することにより、非感作性のポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩が得られることを知見し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、0.25mmのシリカゲル薄層クロマトグラフィーにおいて、特性Rf値が0.70以上（展開溶媒：クロロホルム：メタノール＝80：20 V/V）の物質が除去された非感作性ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩及び有機溶媒で洗浄して得ることを特徴とする前記非感作性ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩の製造法を提供するものである。

ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩に感作性があることを見つけたのは本発明者らが始めてであり、これを特定の方法によって感作性物質を除去して、非感作性のポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩を得たのも本発明者らが始めてであり、その有用性、工業的価値は大きいものである。

次に、本発明の構成について詳述する。

本発明においては、特定の条件に設定された薄層クロマトグラフィーの特定のRf値を持つ物質を除去することによって達せられる。すなわち、該特定物質は、吸着剤：キーゼルゲル60（メルク社0.25mm、展開溶媒：クロロホルム：メタノール＝80：20（V/V）、展開距離：10cm、呈色剤：50％硫酸、120℃、15分間加熱、の条件に設定された薄層クロマトグラフィーでRf値が0.70以上のものである。もちろん、上記本発明の条件は、検出法の1例であって、条件が変われば位置が変わるのは当然である。

本発明の非感作性ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩は、市販のポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩を有機溶媒で洗浄する方法で得られる。溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルn－プロピルケトン、メチル－n－ブチルケトン、メチル－i－ブチルケトン、n－ヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、メタノール、エタノール等が挙げられる。これらは単独または混合して使用できるが、洗浄後の溶媒留去の容易性、臭気、安全性等を考慮すると、アセトン、メチルエチルケトンが好ましい。

本発明に用いられるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩は、下記の一般式で示されるものである。

$$RO(CH_2CH_2O)_n\ CH_2COOM$$

（ここで、RはC_8～C_{24}のアルキル基、nは20以下の整数、Mは Na、K 等のアルカリ金属を示す。）

以上の方法によって得られた非感作性のポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩は、IR、NMR、MS等によりその物質であることが確認され従来、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩が配合されていたものと同様のものに配合することができ、安全性に優れた、工業的価値の高いものである。

次に、試験例によってポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩の感作性試験及びそれらの分離と分離された物質の感作性試験について説明する。

（以下余白）

〔試験例－1〕

ポリオキシエチレン(2)ステアリルエーテル酢酸ナトリウムの感作性試験

感作(小生)試験はMagrusson & Kligmanが開発したGuineapig Maximization Testを用いて実施した。

感作誘導(Induction)は10匹のモルモットにポリオキシエチレン(2)ステアリルエーテル酢酸ナトリウム5％(in. D. W)で行なった。感作誘発(Challenge)を5％、10％の濃度で実施したところいずれも感作性が認められた。

〔試験例－2〕

ポリオキシエチレン(2)ステアリルエーテル酢酸ナトリウムの分離と感作性試験

－分離条件－

吸着剤；キーゼルゲル60、(メルク社)、2mm

展開剤；クロロホルム：メタノール＝80：20、V/V

展開距離；10cm

呈色剤；50％硫酸、120℃、15分間加熱

試料；ポリオキシエチレン(2)ステアリルエーテル酢酸ナトリウム

上記の条件で分離した各部分について感作性試験を行った。結果を表に示した。

表

試料	感作性
Rf値が0.70以下の部分	陰性
Rf値が0.70以上の部分	陽性

表から明らかなように、前記薄層クロマトグラフィー条件でRf値0.70以上の部分に感作性がみられ、この部分に感作原なるものが含有されていると考えられる。

(以下余白)

次に実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

〔実施例－1〕

ポリオキシエチレン(2)ステアリルエーテル酢酸ナトリウム3.1gをとりアセトン35mlを加え加温攪拌する。ついで室温まで冷却後、遠心分離を行い、沈殿部2.2gとアセトン部に分離する。アセトン部からアセトンを留去し、0.8gの白色ワックス状の固体を得た。沈殿部は、試験例－2に示した薄層クロマトグラフィー条件(但し吸着剤は、0.25mmのものを用いた)で分析したところ、Rf値が0.70以下であった。同様にアセトン部はRf値が0.70以上であった。

試験例－1の方法にしたがい、感作性試験を実施したところ、沈殿部2.2gには感作性は認められなかった。一方、アセトン部より得た白色ワックス状の固体には感作性が認められた。

〔実施例－2〕

ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル酢酸ナトリウム2.9gをとり、アセトン35mlを加え加温攪拌する。ついで室温まで冷却後遠心分離を行ない、沈殿部2.0gとアセトン部に分離する。アセトン部からアセトンを留去し、0.8gの白色ワックス状の固体を得た。沈殿部は試験例－2に示した薄層クロマトグラフィー条件(但し吸着剤は、0.25mmのものを用いた)で分析したところ、Rf値が0.70以下であった。同様にアセトン部はRf値が0.70以上であった。

試験例－1の方法にしたがい感作性試験を実施したところ、沈殿部2.0gには感作性は認められなかった。一方、アセトン部より得た白色ワックス状の固体には感作性が認められた。

〔実施例－3〕

~~ポリオキシエチレン(5)セチルエーテル酢酸ナトリウムの感作性部分の除去~~

ポリオキシエチレン(5)セチルエーテル酢酸ナトリウム3.0gをとり、アセトン35mlを加え加温撹拌する。ついで室温まで冷却後、遠心分離を行ない沈殿部1.9gとアセトン部に分離する。アセトン部からアセトンを留去し、1.0gの白色ワックス状の固体を得た。沈殿部は試験例－2に示した薄層クロマトグラフィー条件（但し吸着剤は、0.25mmのものを用いた）で分析したところRf値が0.70以下であった。同様にアセトン部はRf値が0.70以上であった。

試験例－1の方法にしたがい感作性試験を実施したところ、沈殿部1.9gには感作性は認められなかった。一方、アセトン部より得た白色ワックス状の固体には感作性が認められた。

特許出願人　株式会社資生堂